

100 años de Difracción. Elementos importantes. Radios iónicos

Gustavo Tavizón*

En ocasión de la celebración del Año Internacional de la Cristalografía en 2014, las más diversas organizaciones editoriales convocaron a realizar trabajos y reflexiones sobre la trascendencia del fenómeno de la difracción en las disciplinas más cercanas a la física y la química. La revista *Nature*, una de las publicaciones periódicas más importantes del orbe, dedicó en agosto un fascículo especial, *Nature Milestones*, en el que los editores de la revista refieren 25 acontecimientos significativos en la historia de la cristalografía [1]. En octubre de ese mismo año, en un trabajo editorial de *Nature*, "The Top 100 Papers", la revista hace una lista de las 100 publicaciones más citadas "de todos los tiempos" [2]. Entre los acontecimientos más importantes que la mencionada publicación reseña [1], destacan: antes de 1912, la periodicidad; en 1912, el experimento de Von Laue; en 1913, la ley de Bragg; en 1949, la difracción de neutrones; en 1953, la estructura molecular de los ácidos ribonucleicos; en 1968, la cristalografía de electrones; en 1969, el método de refinamientos estructurales de Rietveld; en 1984, los cuasicristales y en 2000 la elucidación de estructuras de moléculas complejas a través de pulsos de radiación de muy corta duración, del orden de 10 femtosegundos.

En la edición del 30 octubre de 2014 del artículo de *Nature* puede notarse cómo la lista de las publicaciones más citadas ha estado dominada durante las últimas décadas, por mucho, por los trabajos en bioquímica de proteínas. En lo que refiere a cristalografía, el trabajo más citado es el de G. M. Sheldrick en la revista *Acta Crystallographica*, en el que se reseña el código computacional SHELX para la elucidación de estructuras cristalinas [3]. Este trabajo, además de ser el más referido en las últimas dos décadas, guarda la posición 13 entre los más citados de la literatura científica [2]. En el sitio 22, se encuentra una publicación muy cercana a los químicos inorgánicos de sólidos, en la que Robert D. Shannon compiló de manera exhaustiva una lista de los radios iónicos que muestran los elementos en diferentes compuestos típicamente iónicos [4]. Esta revisión es, sin duda, uno de los trabajos que más ayuda brinda en la comprensión del comportamiento estructural y las propiedades físicas de los sólidos cristalinos (y amorfos).

En la siguiente parte del presente trabajo se exponen algunas de las ideas más importantes que, en relación con la estruc-

tura local de los átomos en sistemas cristalinos, han sido de más ayuda en la comprensión de la estructura de los sólidos. Así, se hace una breve descripción de los trabajos de W. H. Bragg y W. L. Bragg, que condujeron a las primeras ideas sobre los radios atómicos en 1920; se reseñan las aportaciones de Victor Moritz Goldschmidt a la cristalografía; las primeras ideas de Linus Pauling sobre las estructuras de los cristales iónicos; la trascendencia del método de Hugo M. Rietveld en los refinamientos estructurales; y concluye con una descripción de los trabajos de R. D. Shannon y C. T. Prewitt para la determinación de los radios iónicos y los radios cristalinos. En cada uno de los casos se comenta el impacto de sus trabajos y la manera en la que éstos se han traducido en "el número de citas" en la literatura científica, según da cuenta Google Scholar (<http://scholar.google.com/>).

a) William Henry Bragg y William Lawrence Bragg

Poco antes de abril de 1912, Max von Laue y Paul Peter Ewald discutían sobre la propagación de la luz en los cristales. Es generalmente aceptado que éste fue el debate que condujo a Von Laue a utilizar los rayos X, descubiertos por Wilhelm Conrad Röntgen 17 años antes, para hacer los primeros experimentos de difracción sobre un cristal de blenda de zinc (ZnS). A partir de este momento los experimentos de difracción de rayos X en cristales han permitido dilucidar la estructura interna de los más variados tipos de cristales, entre ellos de minerales, compuestos orgánicos e inorgánicos y moléculas de interés en la biología como son las proteínas y los ácidos nucleicos. A partir de 1912, poco tiempo después del reporte científico de Von Laue, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, padre e hijo, hicieron contribuciones muy importantes para la determinación de las estructuras cristalinas de muchos compuestos, entre los que están la sal común (NaCl) y el diamante. Los Bragg, en el Reino Unido, estaban muy bien preparados para emprender un largo camino en la cristalografía. El padre, W. H. Bragg, había desarrollado los primeros y más exactos espectrómetros de su época; con ellos era capaz de experimentar con rayos X de diferente origen. Su hijo, un joven de apenas 22 años, tenía todo el talento y creatividad para dar un tremendo impulso a la naciente cristalografía de la difracción (ver la figura 1). Por sus contribuciones, Max von Laue recibió en 1914 el premio Nobel de Física, en tanto que W. H. Bragg y W. L. Bragg lo recibieron en 1915.

* Facultad de Química, UNAM.

El trabajo de W. H. Bragg y W. L. Bragg en cristalografía, entre 1913 y 1920, los condujo a la determinación de más de 50 diferentes estructuras cristalinas de compuestos inorgánicos [5]. A partir de éste, W. L. Bragg, en 1920, anunció una relación empírica en la que él consideró una regla aditiva de los radios atómicos a partir de las distancias entre los átomos en un cristal [6]. Bragg consideraba esta regla como una ayuda importante en los análisis de estructuras más complejas, ya que al tratar a las estructuras formadas por esferas rígidamente empaçadas, se establecería un límite para el número de posibles arreglos geométricos. Los valores inicialmente asignados por Bragg para Mg y O, a partir de los datos de distancias interatómicas en MgO, fueron Mg(1.42Å) y O(0.65Å), para dar una distancia interatómica de 2.07Å. Los valores más aceptados ahora son Mg²⁺(0.72Å) y O²⁻(1.40Å) para sumar 2.12 Å, que se compara muy bien con el valor experimental de 2.11Å para la celda del tipo halita de MgO [5, 7].

De acuerdo con Google Scholar, los artículos científicos de W. H. Bragg y W. L. Bragg, publicados entre 1913 y 1930, que más han trascendido en términos del número de citas, son "The Reflection of X-rays by Crystals" [8] con 497 citas; "The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays" [9] con 305 citas; "The analysis of crystals by the X-ray spectrometer" [10] con 204 citas; "The structure of the diamond" [11] con 193 citas, y así hasta referir otros trabajos con menos citas. El primer trabajo que W. L. Bragg publicó en *Nature*, "The Specular Reflection of X-rays" [12] alcanza un centenar de citas enumeradas por Google Scholar. Más adelante, al revisar algunas contribuciones importantes en cristalografía, se dará una visión particular sobre las citas y sus números.

sus primeros trabajos [13] introduce la idea del cociente de radios iónicos como una explicación de los diferentes números de coordinación en los compuestos iónicos y como una extensión de las ideas de Alfred Werner en los complejos de coordinación [5]. Los trabajos iniciales de Goldschmidt se desarrollan a partir de 1917, cuando él dirige el Norwegian Raw Materials Laboratory y entre sus logros está el haber colectado con su grupo de trabajo alrededor de 1,300 patrones de difracción de rayos X que, entre otras cosas, le permitieron describir 192 estructuras cristalinas [5, 14]. Goldschmidt también reconoce la existencia de la contracción lantánida (1925); la primera clasificación de radios atómicos y iónicos y su dependencia con el número de coordinación (1926) [15]; los factores de tolerancia y estabilidad de iones en estructuras complejas (1926). Es autor también de las primeras reglas para la formación de soluciones sólidas [16] y de la primera clasificación geoquímica de los elementos (ver la figura 2): litófilos, siderófilos, calcófilos, atmófilos [17]. V. M. Goldschmidt es considerado el fundador de la geoquímica moderna.

Entre los trabajos de Goldschmidt que Google Scholar tiene registrados están: "Geochemistry" [18] con 1,729 citas, "The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks" [16] con 645, y "Die gesezte der krystallochemie" [19] con 419, entre otros. Una excelente nota biográfica de la vida de este excepcional geoquímico, cuya carrera científica fue muy trastocada por la persecución nazi se puede encontrar en la referencia 14.

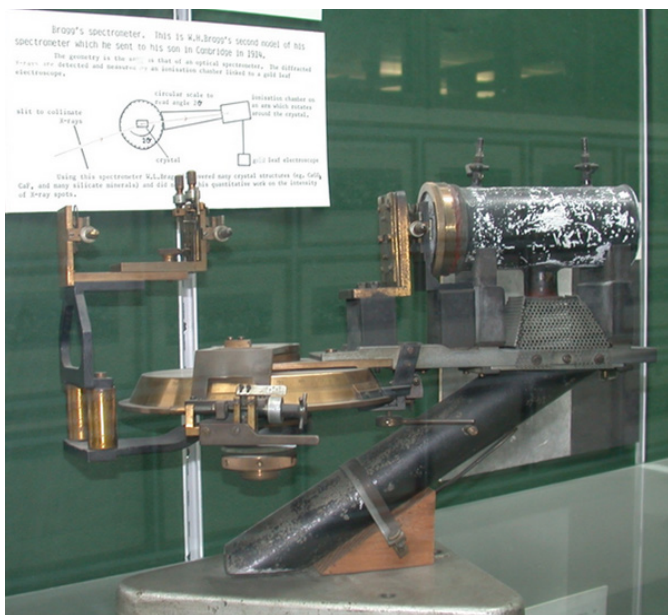


Figura 1

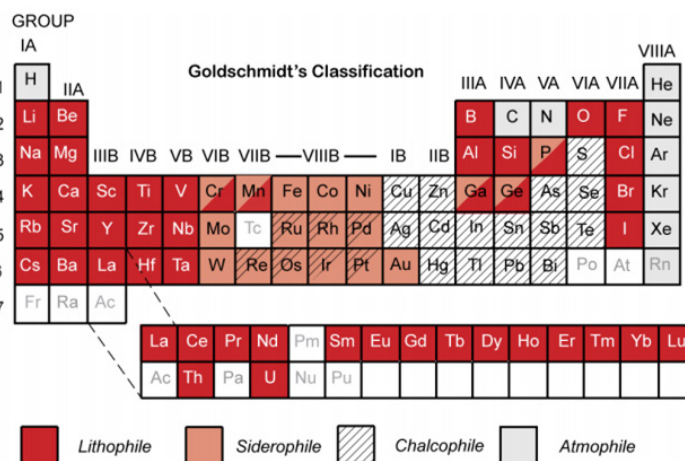


Figura 2

b) Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947)

Se adjudica a V. M. Goldschmidt el haber establecido por primera vez "Las leyes de la cristalquímica" en 1926. En uno de

c) Linus C. Pauling (1901-1994)

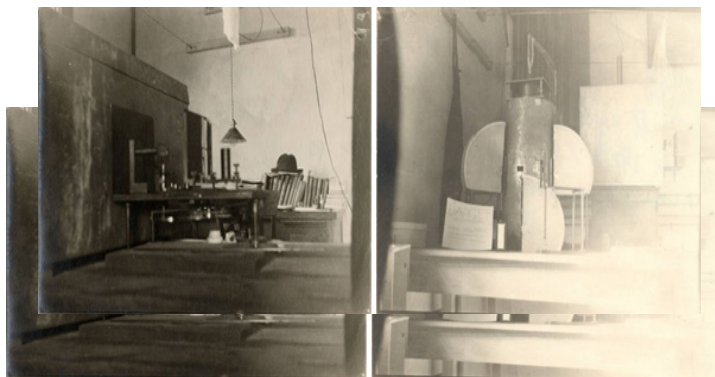
Una de las carreras científicas más impresionantes, por la magnitud de sus aportaciones a la química es, sin duda, la de Linus Carl Pauling. En lo que se refiere al presente trabajo, el equipo de difracción que el mismo Pauling construyó para sus investigaciones (bajo la dirección del profesor Roscoe Gilkey Dickinson, del Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, del California

Institute of Technology, que recientemente había fundado el profesor Arthur Amos Noyes), data de 1923 (Pauling obtuvo su doctorado en 1925 con destacadas investigaciones en cristalografía). En el año de 1925 este equipo estaba en pleno funcionamiento y proporcionaba a Pauling los datos necesarios para hacer importantes contribuciones (ver la figura 3). La formación de Pauling en cristalografía tenía la influencia directa de Ralph G. W. Wyckoff, quien poco tiempo antes había enseñado a Dickinson las formalidades del análisis cristalográfico, y éste, a su vez, condujo a Pauling por un camino muy exitoso en el análisis de estructuras cristalinas determinadas por difracción de rayos X [20].

En 1927 L. Pauling, durante una estancia en Europa, en la que tuvo encuentros muy importantes con los grupos de investigación de E. Schrödinger, A. Sommerferld, N. Bohr, W. H. Bragg y W. L. Bragg, envía para su publicación el trabajo "The sizes of ions and the structure of ionic crystals" [21]. En este trabajo Pauling ponía de manifiesto dos de las disciplinas que le eran muy familiares: la cristalografía y la química cuántica. A partir de pocos datos experimentales —muy confiables— sobre los radios iónicos de cationes alcalinos y alcalinotérreos, los radios iónicos empíricos obtenidos por J. A. Waststjerna, el tratamiento de Born y Landé para la repulsión interatómica y con la plena convicción del buen funcionamiento de las ideas contenidas en el modelo de la carga nuclear efectiva y las constantes de apantallamiento, Pauling consigue construir una robusta tabla de radios atómicos y iónicos, que además sería de una gran ayuda en los trabajos que él mismo desarrollaba.

Al poco tiempo, en 1928, Pauling publica "The principles determining the structure of complex ionic crystals" [22], en el que propone un conjunto de cinco reglas empíricas con las que él consigue dar una explicación congruente sobre la coordinación y las geometrías locales de la mayoría de los sistemas cristalinos conocidos entonces. Estas cinco reglas son, a la fecha, el punto de partida para el análisis más inmediato de los sólidos iónicos y se conocen como "las reglas de Pauling": 1) *Regla del cociente de radios*. El número de coordinación (de aniones rodeando a un catión) está determinado por el cociente de sus radios, r_+/r_- ; 2) *Regla de la valencia electrostática*. La valencia de un anión (catión), en una estructura iónica estable, tiende a compensar las fuerzas de los enlaces electrostáticos, tomando en cuenta a los cationes (aniones) en el centro de los poliedros de los que el anión (catión) es un vértice; 3) *Regla de enlaces entre poliedros*. Los poliedros que se forman con aniones rodeando a cationes, pueden compartir vértices, aristas o caras; el mayor costo energético se presenta en la compartición de caras, luego de aristas y finalmente de vértices; el costo energético será mayor, mientras mayor sea la carga del catión al centro del poliedro; 4) *Regla de la valencia y el número de coordinación*. En una estructura cristalina que contiene varios cationes, aquellos con mayor valencia y menor número de coordinación tienden a no compartir

elementos de sus poliedros de coordinación; 5) *Regla de la parsimonia*. Hay un número pequeño de sitios en un cristal para cationes y aniones. Cuando en un cristal existan sitios tetraédricos, octaédricos, etc., el número de sitios distintos será mínimo, aunque un mismo sitio pueda ser ocupado por diferentes elementos.



ra 3

Pauling es uno de los químicos que más ha influido en esta ciencia en los últimos tiempos. Su obra más citada es "The Nature of the Chemical Bond" [23] para la que Google Scholar registra 26,054 citas concedidas a un número muy grande de ediciones de esta obra; luego aparece "The structure of proteins: two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain", con 2,199 citas; en tercer lugar, otro libro, "Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry", con 1,964 citas. Pauling es uno de los químicos más citados en la literatura científica y acumula alrededor de 80,000 citas. El trabajo que atrae nuestra atención refiere a la geometría local de los sistemas iónicos [22] y la determinación de los radios iónicos [21], que acumulan 1,129 y 384 citas respectivamente.

d) Hugo M. Rietveld (1932)

Los experimentos seminales de difracción de M. von Laue y W. H. Bragg y W. L. Bragg, que dieron origen a la cristalografía moderna, fueron todos realizados en muestras de cristal único (monocristal); no fue sino hasta los años de 1916-1917, cuando Paul Scherrer (estudiante) y Peter Debye (profesor), e independientemente Albert W. Hull, consiguieron realizar los primeros experimentos de difracción de un haz monocromático de rayos X sobre muestras policristalinas (Scherrer y Debye en LiF, y Hull en polvo de Fe) [24]. Tres décadas después se consiguió observar por primera vez la difracción de neutrones también en muestras policristalinas. La metodología de difracción de rayos X de muestras policristalinas tenía como primera ventaja el no necesitar que la muestra fuera un cristal único; la primera y más importante desventaja tenía que ver con lo complicado que se hacía resolver la estructura de un compuesto apenas complejo. La presencia de otras fases cristalinas, cuyas reflexiones pudieran traslaparse, diferente tamaño de grano y de cristalita, orienta-

ciones preferentes de los cristales, diferente cristalinidad de muestras, además de dificultades asociadas a la geometría del experimento y particularidades del detector, hacían que la resolución de estructuras cristalinas mediante la difracción de polvos estuviera limitada a los cristales poco complejos y de alta simetría. La Netherlands Energy Research Foundation encargó a Hugo M. Rietveld que se dedicara a develar la estructura de posibles combustibles para reactores nucleares (cuyos compuestos suelen ser complejos y sólo existen en forma de polvos). Rietveld, que tenía experiencia en la simulación por computadora de los patrones de difracción de muestras monocristalinas, era el más indicado para ese encargo. Los parámetros que tenía por suministrar eran pocos inicialmente: posición, ancho e intensidad de las reflexiones y una expresión matemática para la base del patrón de difracción (fondo); después de esto, un tratamiento por mínimos cuadrados le permitía la obtención de un conjunto de parámetros para conseguir un buen ajuste entre el patrón observado y el calculado. El método de Rietveld de refinamiento estructural, fue originalmente concebido en 1967 para difracción con neutrones, y su versión para rayos X apareció una década después. Debe señalarse que su evolución y alcances han estado muy ligados al desarrollo y acceso a los equipos de cómputo. El método de Rietveld es ahora ampliamente usado en metalurgia, mineralogía, ciencias forenses, arqueología, física del estado sólido, biología, farmacia y puede proporcionar información cuantitativa en el análisis de fases y la distribución de defectos y tensiones en un sólido cristalino. Los recientes análisis geoquímicos realizados por “Curiosity” en la superficie de Marte, contaron con los criterios de la metodología de Rietveld [1].

El número de veces que en las publicaciones científicas aparece “método de Rietveld” puede verse en la Figura 4. Con mucho, los trabajos más citados de Rietveld son aquellos en los que se define su metodología: “Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement” de 1967, con 2,196 citas, y “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures” de 1969, con 10,290 citas [25, 26].

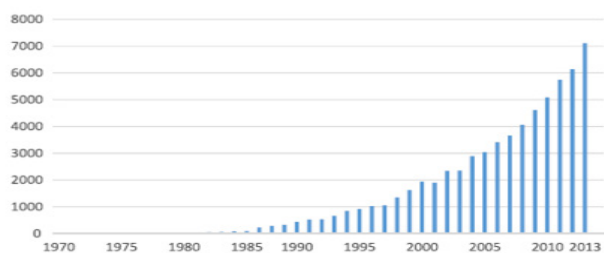


Figura 4

e) Robert D. Shannon y Charles T. Prewitt

El radio iónico de un elemento no puede considerarse como una propiedad fija, ésta más bien depende de la carga del ion, de su número de coordinación y del estado de espín del ion. En 1969, R. D. Shannon y C. T. Prewitt [7], sobre la base de alrededor de 1,000 compuestos típicamente iónicos (óxidos y

fluoruros), presentaron un conjunto de radios iónicos efectivos y radios cristalinos para la mayoría de los elementos de la tabla periódica. En el conjunto de radios iónicos efectivos, y como una extensión de la metodología de Goldschmidt, Shannon y Prewitt toman como base el radio del ion oxígeno en coordinación (VI), $r^{(VI)}O^{2-}=1.40\text{Å}$, y para los radios cristalinos, el radio del ion fluoruro, $r^{(VI)}F=1.39\text{Å}$. En el conjunto de radios iónicos efectivos, que tiene un origen predominantemente empírico, se incluyen efectos de covalencia en los enlaces metal-oxígeno y metal-flúor. En 1976, R. D. Shannon hace una revisión de este trabajo en la que incluye nueva información estructural, nuevos compuestos, y considera la presencia de distorsiones estructurales [4]. La información contenida en este conjunto de radios ha sido, desde su publicación, un criterio estructural muy importante en los reportes de investigación en sólidos inorgánicos. El número de veces que los trabajos de R. D. Shannon han sido citados en la literatura científica, según Google Scholar son: 32,285 para “Revised values of effective ionic radii” de 1976, y 6,615 para “Effective ionic radii in oxides and fluorides” de 1969. La revista *Nature* (con la base de datos de Thomson Reuter’s Web of Science) en “The Top 100 Papers” ubica a la publicación de Shannon en el lugar 22, dentro de las publicaciones más citadas desde 1900 a la fecha; Google Scholar la ubica en el lugar 100, y considerando que ésta es una versión revisada del trabajo con C. T. Prewitt, si se suman las citas estaría en el lugar 63. La idea de medir la trascendencia de una contribución científica a partir del número de citas no toma en cuenta una consideración, que parece estar clara en el caso de H. Rietveld: hay autores que son considerados “patrimonio” de la disciplina en cuestión, y la cita es omitida. Cuando un autor refiere que ha realizado un refinamiento estructural de Rietveld, no concede la cita al trabajo de Hugo Rietveld, como tampoco al mencionar electronegatividades en escala de Pauling se cita el trabajo de Linus Pauling. Lo anterior, con el mejor respeto a las 310,345 citas a la publicación de Oliver H. Lowry y colaboradores [2, 27].

Agradezco al doctor Sylvain Bernès, del Instituto de Física Luis Rivera Terrazas, BUAP, por sus importantes comentarios a este trabajo.

Referencias bibliográficas

1. Montoya, M., Moscatelli, A. & Taroni, A. 2014. Nature Milestones in Crystallography. *Nature*, 17 de julio de 2014.
2. Van Noorden, R., Maher, B. & Nuzzo, R. 2014. The top 100 papers. *Nature* 514, 7524, 550-553.
3. Sheldrick, G. M. 2007. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 64, 112-122.
4. Shannon, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751-767.
5. Baur, W. H. 2014. One hundred years of inorganic crystal chemistry —A personal view. *Crystallogr. Rev.* 20, 64-116.
6. Bragg, W. L. 1920. XVIII. The arrangement of atoms in crystals. *Philos. Mag. Ser.* 6 40, 169-189.

7. Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25, 925-946.
8. Bragg, W. H. 1913. The Reflection of X-rays by Crystals. (II). *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 89, 246-248.
9. Bragg, W. L. 1913. The Structure of Some Crystals as Indicated by their Diffraction of X-rays. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 89, 248-277.
10. Bragg, W. L. 1914. The Analysis of Crystals by the X-ray Spectrometer. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 89, 468-489.
11. Bragg, W. H. & Bragg, W. L. 1913. The Structure of the Diamond. *Nature* 91, 557-557.
12. Bragg, W. L. 1912. The Specular Reflection of X-rays. *Nature* 90, 410.
13. Beskow, G. 1924. V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. *Geol. Foereningen i Stock. Foerhandlingar.* 46, 738-743.
14. Grossman, L. 1993. A giant in geochemistry. *Science* 261, 114-115.
15. Brown, Jr., G. E. & Calas, G. 2012. Mineral-Aqueous Solution Interfaces and their Impact on the Environment. *Geochemical Perspect.* 1, 483-742.
16. Goldschmidt, V. 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *J. Chem. Soc.*, 655-673.
17. White, W. M. 2012. Geochemistry: Portrait of Earth's coming of age. *Nature* 485, 452-453
18. Goldschmidt, V. M. 1954. *Geochemistry*, Oxford Univ. Press. London, 730 pp.
19. Goldschmidt, V. M. 1926. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* 14, 477-485
20. Dunitz, J. D. 1997. *Linus Carl Pauling 1901-1994*. Ist. Washington, D. C. National Academies Press.
21. Pauling, L. 1927. The Sizes of ions and the structure of ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 49, 765-790.
22. Pauling, L. 1929. The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1010-1026.
23. Pauling, L. 1960. *The Nature of the Chemical Bond*. 3a. ed. Cornell University Press.
24. Paszkowicz, W. 2006. Ninety Years of Powder Diffraction: from Birth to Maturity. *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* 5, 115-126.
25. Rietveld, H. 1967. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* 22, 151-152.
26. Rietveld, H. M. 1969 A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65-71
27. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. & Randall, R. J. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193, 265-275. Consultado en Web of Science el 28 de julio de 2015.